

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

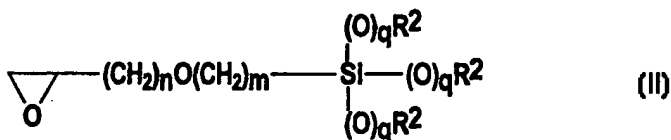
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07H 15/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00400 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03622</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 1998 (16.06.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 27 030.1 25. Juni 1997 (25.06.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RHODE, Oliver [DE/DE]; Benrodestrasse 63, D-40597 Düsseldorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, IS, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: ALKYL AND/OR ALKENYL OLIGOGLYCOSIDE SILICON ETHERS

(54) Bezeichnung: ALKYL- UND/ODER ALKENYLOLIGOGLYKOSIDSILICONETHER

(57) Abstract

New alkyl and/or alkenyl oligoglycoside silicon ethers are obtained by reacting alkyl and/or alkenyl oligoglycosides of formula (I): $R^1O-[G]_p$, in which R^1 stands for an alkyl and/or alkenyl radical with 4 to 22 carbon atoms, G for a sugar radical with 5 or 6 carbon atoms and p equals 1 to 10, with epoxy silicon ethers of formula (II), in which R^2 stands for alkyl radicals with 1 to 4 carbon atoms, q equals 0 or 1 and n and m are independently equal to 1 to 5, in the presence of basic catalysts. These substances are useful as surfactants, in particular as emulsifiers, but also as fatty substances and polysiloxane substitutes, for preparing surfactant products, in particular cosmetic compositions.



(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen werden neue Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether, die man erhält, indem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I): $R^1O-[G]_p$, in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt, in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen. Die Stoffe eignen sich als Tenside, speziell als Emulgatoren, aber auch als Ölkörper und Polysiloxanersatz, zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere kosmetischen Zubereitungen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidether, die man durch Ringöffnung von Epoxy-siliconethern mit Glykosiden erhält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

Stand der Technik

Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside mit ausgezeichneten Schaumeigenschaften dar. Das Emulgiervermögen dieser Tenside läßt indes zu wünschen übrig, weswegen man in der Vergangenheit vielfach versucht hat, die Hydrophilie bzw. Lipophilie dieser Verbindungsklasse durch Derivatisierung zu verändern, d.h. den gewünschten Erfordernissen anzupassen. Bekannt sind in diesem Zusammenhang Kondensationsprodukte von Alkyloligoglucosiden mit Ethylenoxid oder Oligoglycerinen.

In den Druckschriften **JP-A1 Hei 07/041414**, **JP-A1 Hei 07/041415**, **JP-A1 Hei 07/041416**, und **JP-A1 Hei 07/041417** (Shiseido) sowie der Patentschrift **US 5,550,219** (Siltech) werden zuckermodifizierte Silicone und deren Einsatz in der Kosmetik beschrieben. Anionische, kationische und nichtionische Alkylglucosidsiliconether sind aus den Druckschriften **WO 94/29322**, **WO 94/29323** und **WO 94/29324** (Bayer) bekannt. Gegenstand der Europäischen Patentschrift **EP-B1 0612759** (Wacker) ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von speziellen Alkylglucosidsiliconethern, bei dem man zunächst Mono- oder Oligosaccharide mit ungesättigten Alkoholen umsetzt und die resultierenden Alkenylglykoside dann mit einer Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organosiliciumverbindung kondensiert. Diese tensidischen Siliconverbindungen zeigen ein deutlich verbessertes Emulgiervermögen, sind jedoch was die Stabilisierung von Emulsionen bei höheren Temperaturen angeht nicht völlig befriedigend. Ein weiterer Nachteil besteht in ihrer aufwendigen Herstellung, da zu ihrer Herstellung von Allylglucosiden ausgegangen werden muß und bei der Acetalisierung von Glucose mit Allylalkohol hohe Anforderungen an die Arbeitssicherheit bestehen.

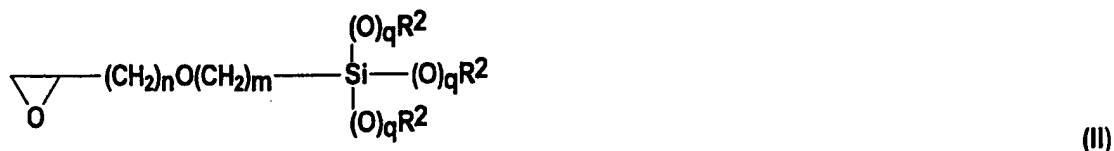
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue glykosidische Siliconverbindungen zur Verfügung zu stellen, die über verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften verfügen und insbesondere leichter herzustellen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether, die man erhält, indem man Alkyl- und/oder Alkenyloliglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,



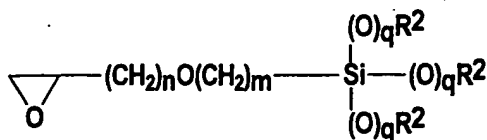
in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen glykosidischen Siliconverbindungen nicht nur über ausgezeichnete Emulgiereigenschaften verfügen, sondern Emulsionen auch bei längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen zuverlässig stabilisieren. Sie besitzen zudem lipophile Eigenschaften, weswegen sie sich auch als polare Ölkörper, speziell als Ersatzstoffe für konventionelle Siliconöle vom Typ der Polysiloxane eignen. Ein weiterer Vorteil besteht in ihrer äußerst einfachen Herstellung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloliglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,

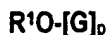


(II)

in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



(I)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 -

C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoide auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoide auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Epoxy siliconether

Epoxy siliconether der genannten Art stellen bekannte Stoffe dar, die nach den üblichen Verfahren der präparativen Chemie hergestellt werden können. Sie sind beispielsweise unter der Marke Silan-Z-6040 der Firma Dow Corning erhältlich. Vorzugsweise werden Epoxy siliconether der Formel (II) eingesetzt, bei denen R² für Methyl, p für 1 sowie n und m für 1 oder 3 stehen. Üblicherweise setzt man die Glykoside und die Siliconether im molaren Verhältnis von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,1 ein.

Katalysatoren

Die Auswahl des basischen Katalysators ist an sich unkritisch. Grundsätzlich können Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -C₁-C₄-alkoholate sowie Ammoniak, Alkylaminen und/oder Alkanolaminen eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriummethylat, Methylamin, Ethanolamin und dergleichen. Üblicherweise setzt man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Glykoside - ein.

Ringöffnungsverfahren

Die Öffnung des Epoxidrings der Siliconether durch die primäre Hydroxylgruppe des Glykosids kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. So wird beispielsweise in der DE-A1 4223581 (Henkel) die Ringöffnung von Epoxiden mit Glucosiden prinzipiell beschrieben. Vorzugsweise wird die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 100°C durchgeführt. Niedrigere Temperaturen sind prinzipiell möglich, sofern das Glucosid unter diesen Bedingungen flüssig vorliegt und eine geringere Reaktions-

geschwindigkeit akzeptabel ist. Temperaturen oberhalb von 100°C können zur Zersetzung des Zuckerkörpers führen und sind daher weniger vorteilhaft.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen glykosidischen Siliconether reduzieren die Grenzflächenspannung und fördern die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen. Des weiteren eignen sie sich als Ersatzstoffe für Polysiloxanöle, d.h. als polare Ölkörper. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Tenside zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln sowie als Emulgatoren bzw. Ölkörper zur Herstellung kosmetischer und/oder pharmazeutischer Zubereitungen, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die neuen glykosidischen Silicone zusammen mit Alkyloligoglucosiden und gegebenenfalls Perlglanzwachsen zur Herstellung von schaumstarken, lagerstabilen Siliconshampoos mit ausgezeichneten avivierenden und konditionierenden Eigenschaften sowie brillantem Perlglanz eingesetzt.

Tenside

Im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung können die neuen glykosidischen Siliconether zusammen mit weiteren anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden eingesetzt werden. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizen-

basis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nicht-ionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217** verwiesen.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Zubereitungen, die unter Verwendung der neuen glykosidischen Siliconether hergestellt werden, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perglanzwachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 1165574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE-PS 20 24 051** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind literaturbekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden

ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis

15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen; sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -di-ester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der **FR-A 2252840** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Toco-

pherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinyl-pyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Unter **UV-Lichtschutzfiltern** sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoessäure sowie ihre Ester und Derivate (z.B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoessäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z.B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z.B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzylidenboran-2-on, Methylbenzylidencampher und dergleichen. Weiterhin kommen für diesen Zweck auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10, wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;

- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als **Parfümöle** seien genannt die Extrakte von Blüten (Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Moschus, Zibet und Castoreum. Als synthetische bzw. halbsynthetische Parfümöle kommen Ambroxan, Eugenol, Isoeugenol, Citronellal, Hydroxycitronellal, Geraniol, Citronellol, Geranylacetat, Citral, Ionon und Methylionon in Betracht.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiel 1. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rücklaufkühler wurden 389 g (1 mol) Octylglucosid (DP = 1,6) vorgelegt, aufgeschmolzen und mit 0,2 g (entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf das Glucosid) Natriumhydroxid versetzt. Sobald die Schmelze rührfähig war, wurden portionsweise 260 g (1,1 mol) [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 180°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h weitergerührt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser zu einer Paste mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verarbeitet.

Beispiel 2. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rücklaufkühler wurden 413 g (1 mol) Dodecylglucosid (DP = 1,4) vorgelegt, aufgeschmolzen und mit 0,2 g (entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf das Glucosid) Natriumhydroxid versetzt. Sobald die Schmelze rührfähig war, wurden portionsweise 260 g (1,1 mol) [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 180°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h weitergerührt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser zu einer Paste mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% verarbeitet.

Anwendungsbeispiele 3 bis 11, Vergleichsbeispiel V1. Perlglanzwachse wurden aufgeschmolzen, mit den Siliconverbindungen, den weiteren tensidischen Inhaltsstoffen versetzt und mit Wasser auf 100 g ergänzt. Nach Homogenisierung wurden die Shampooformulierungen 1 Woche bei 40°C gelagert. Die Viskosität der Produkte wurde nach der Brookfieldmethode (23°C, Spindel 5, 10 Upm) ermittelt, die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Prozentangaben als Gew.-%).

Tabelle 1
Perlglanzshampoos

Komponenten	3	4	5	6	7	8	9	10	11	V1
Kokosalkyloligoglucosid	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Cocoamidopropyl Betaine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Esterquat*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Siliconether gemäß Beispiel 1	1,0	2,0	3,0	4,0	-	-	-	-	-	-
Siliconether gemäß Beispiel 2	-	-	-	-	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	-
Dimethylpolysiloxan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Ethylenglycoldistearat	1,0	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0
Laurinsäuremonoglycerid	-	1,0	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Äpfelsäurecetylester	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
Distearylether	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	0,5	-
Stearon	-	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-
Wasser	ad 100									
Viskosität [Pas]	2,8	2,9	3,0	3,1	3,9	4,0	3,7	3,7	3,8	>4,0
Feinteiligkeit	1	1	1	1	2	2	1	2	1	4
Perlglanz	1	2	1	1	1	1	1	1	1	5
Trübung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

*) Dehyquart® F 75 (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

Patentansprüche

1. Alkyl- und/oder Alkenyloglykosidsiliconether, dadurch erhältlich daß man Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umgesetzt,



in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

2. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloglykosidsiliconethern, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umgesetzt,



in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliconether der Formel (II) einsetzt, bei denen R^2 für Methyl sowie n und m für 1 stehen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Glykoside und die Siliconether im molaren Verhältnis von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2 einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man basische Katalysatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -oxiden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten, -C₁-C₄-alkoholaten sowie Ammoniak, Alkylaminen und/oder Alkanolaminen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Glykoside - einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 100°C durchführt.
8. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Tenside zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.
9. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.
10. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Ölkörper zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07H15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 498 703 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 12 March 1996 see column 5-6 ---	1,2,9,10
A	US 5 428 142 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 27 June 1995 see the whole document ---	1,2,9,10
A	WO 94 29324 A (BAYER AG ; WAGNER ROLAND (DE); WERSIG REINGARD (DE); SCHMAUCKS GERD) 22 December 1994 see claims 1-5 -----	1,2,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1998

Date of mailing of the international search report

01/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scott, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03622

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5498703 A	12-03-1996	US 5428142 A US 5550219 A	27-06-1995 27-08-1996
US 5428142 A	27-06-1995	US 5550219 A US 5498703 A	27-08-1996 12-03-1996
WO 9429324 A	22-12-1994	DE 4318536 A AU 6929694 A	08-12-1994 03-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03622

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07H15/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 498 703 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 12. März 1996 siehe Spalte 5-6 ---	1,2,9,10
A	US 5 428 142 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 27. Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2,9,10
A	WO 94 29324 A (BAYER AG ;WAGNER ROLAND (DE); WERSIG REINGARD (DE); SCHMAUCKS GERD) 22. Dezember 1994 siehe Ansprüche 1-5 -----	1,2,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scott, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03622

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5498703 A	12-03-1996	US 5428142 A	27-06-1995
		US 5550219 A	27-08-1996
US 5428142 A	27-06-1995	US 5550219 A	27-08-1996
		US 5498703 A	12-03-1996
WO 9429324 A	22-12-1994	DE 4318536 A	08-12-1994
		AU 6929694 A	03-01-1995